



РСТ 000/00209

#2

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ  
(РОСПАТЕНТ)**ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ ПРОМЫШЛЕННОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

рег. No 20/12-569

"14" августа 2000 г.

**СПРАВКА**

REC'D 02 SEP 2000

WIPO PCT

Федеральный институт промышленной собственности Российского агентства по патентам и товарным знакам настоящим удостоверяет, что приложенные материалы являются точным воспроизведением первоначального описания, формулы и чертежей (если имеются) заявки на выдачу патента на изобретение № 99111382, поданной в мае месяце 31 дня 1999 года (31.05.99).

R400/00209

4

**Название изобретения**

Двойная острая структура с нанотрубками, электронные устройства на ее основе и способ ее изготовления

**Заявитель**

Общество с ограниченной ответственностью "Научно-производственное предприятие Кристаллы и Технологии"

**Действительный автор(ы)**

ГИВАРГИЗОВ Евгений Инвиевич  
ГИВАРГИЗОВ Михаил Евгеньевич

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Уполномоченный заверить копию  
заявки на изобретение

Г.Ф. Востриков  
Заведующий отделом

# ДВОЙНАЯ ОСТРИЙНАЯ СТРУКТУРА С НАНОТРУБКАМИ, ЭЛЕКТРОННЫЕ УСТРОЙСТВА НА ЕЕ ОСНОВЕ И СПОСОБ ЕЕ ИЗГОТОВЛЕНИЯ

*Е.И.Гиваргизов и М.Е.Гиваргизов*

## ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к материаловедению, в особенности к электронному, к полевым эмиссионным приборам, а также к прецизионному инструментарию для научных и производственно-технологических исследований, в том числе для обнаружения и измерения электрических, атомных и иных сил, возникающих при взаимодействии тел с размерами и на расстояниях, приближающихся к атомным.

## ПРЕДШЕСТВУЮЩИЙ УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Известны острийные структуры для электронных устройств на основе нанотрубок. В частности, известны полевые эмиттеры на основе углеродных нанотрубок, нанесенные на плоские подложки [1-5]. Однако, нанотрубки на плоских подложках [1] показывают в полевой эмиссии невоспроизводимые результаты потому, что электрическое поле распределяется между нанотрубками неоднородно из-за их случайного, нерегулярного расположения.

Известен зонд для микроскопии атомных сил в виде нанотрубок, нанесенных на кантилевер [6-8]. Однако, из-за относительно большого размера подложки зонд содержит несколько нанотрубок (см., например, [8]), каждая из которых взаимодействует с разными участками исследуемой поверхности, приводя к наложению сигналов, что затрудняет интерпретацию результатов.

Известен способ изготовления углеродных нанотрубок, основанный на химическом осаждении углерода путем разложения углерод-содержащего соединения при повышенной температуре [9]. Однако, этот способ не обеспечивает локализованного образования нанотрубок, что делает его неблагоприятным и для создания полевых эмиттеров, и для создания микроскопных зондов.

В настоящем изобретении предлагаются конструкции острийной структуры для электронных устройств, свободных от указанных недостатков в ее применениях в качестве полевых эмиттеров и в качестве зондов для микроскопии атомных сил, а также способ изготовления острийной структуры, обеспечивающий локализованное осаждение нанотрубок, необходимое для создания эффективных полевых эмиттеров и микроскопных зондов.

## СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Предлагается острыйная структура для электронных наноразмерных устройств, содержащая по крайней мере одну нанотрубку, закрепленную на подложке, причем подложка расположена на держателе и представляет собой сплошное монокристаллическое острие ступенчатой формы, перпендикулярное держателю. Нижняя часть острия, прилежащая к держателю, имеет сечение, превышающее сечение его верхней части, на которой закреплена нанотрубка, по меньшей мере на порядок величины, причем острие эпитаксиально держателю, который выполнен из макроскопического монокристалла. В частности, держатель представляет собой пластину кремния, которая имеет кристаллографическую ориентацию (111).

Нанотрубка образована углеродом и представляет собой совокупность атомных рядов с числом не более трех. В другом варианте нанотрубка выполнена комбинированной из слоев различных материалов, одним из которых является углерод, а другим нитрид бора и/или дисульфид молибдена. Ось нанотрубки отклонена от оси острия не более чем на  $30^\circ$ .

Острыйная структура может быть реализована в качестве полевого эмиттера для электронных приборов.

В другом варианте острыйная структура может быть реализована в качестве зонда для микроскопии атомных сил, причем она содержит одну нанотрубку, а верхняя часть сплошного монокристаллического острия, на котором закреплена нанотрубка, имеет поперечное сечение менее 10 нанометров на протяжении 10 нанометров верхней части острия.

В данном изобретении предлагается также способ изготовления острыйной структуры для электронных наноразмерных устройств на основе нанотрубок путем химического осаждения углерода из газовой фазы на подложку, причем подложку изготавливают в виде острия ступенчатой формы эпитаксиальным выращиванием на держателе. Острие перпендикулярно держателю, а химическое осаждение углерода проводят в электрическом поле, направленном вдоль оси острия.

## КРАТКИЙ ПЕРЕЧЕНЬ ФИГУР

Фиг. 1. Схема острыйной структуры со сплошным монокристаллическим острием-подложкой ступенчатой формы:

1 - верхняя часть острия; 2 - нижняя часть острия; 3 - держатель.

Фиг. 2. Схема электродной структуры с полевым эмиттером, образованным углеродными нанотрубками на вершинах кремниевых острий: 1 - анод; 2 - управляющая сетка; 3 - остря; 4 - нанотрубки; 5 - держатель.

Фиг. 3. Схема зонда для микроскопии атомных сил, у которого чувствительная вершина образована углеродной нанотрубкой: 1 - держатель (кантилевер); 2 - острие; 3 - нанотрубка; 4 - "болтающиеся" химические связи углеродной нанотрубки.

Фиг. 4. Микрофотография сплошного кремниевого острия: снимок в просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения.

Фиг. 5. Микрофотография регулярной системы нитевидных кристаллов кремния, эпитаксиальных держателю из монокристаллического кремния ориентации (111). На их вершинах видны закристаллизовавшиеся полусферы ("глобулы"), образованные кремнием и металлом-растворителем, обеспечивающим образование нитевидных кристаллов. Снимок выполнен в растровом электронном микроскопе.

Фиг. 6. Микрофотография регулярной системы нитевидных кристаллов кремния без глобул.

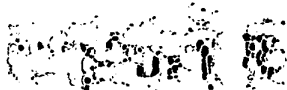
Фиг. 7. Микрофотография регулярной системы острий кремния.

### ЛУЧШИЙ ВАРИАНТ РЕАЛИЗАЦИИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

На Фиг. 1 показано монокристаллическое острие, которое предлагается использовать в настоящем изобретении в качестве подложки для создания на нем нанотрубок. Возможно использование регулярной системы таких острий на большой площади в случае полевых эмиттеров для получения значительных токов или для изготовления плоских эмиссионных дисплеев, либо использование одиночного острия с минимальным размером площадки на вершине острия для осаждения нанотрубки для микроскопии атомных сил, где требуется единичная нанотрубка малого сечения.

Для того чтобы повысить эффективность полевой эмиссии, эмиттеры должны быть разнесены на значительные расстояния друг от друга - тогда электрическое поле данного эмиттера не подвержено влиянию соседних эмиттеров, причем высота эмиттеров должна быть больше или сравнима с расстояниями между ними. Пример такой остройной структуры иллюстрируется на Фиг. 2.

Другой пример остройной структуры с нанотрубками иллюстрируется на Фиг. 3. Здесь нанотрубка используется в зонде для микроскопии атомных сил. Она закреплена на кремниевом острие-подложке, образующем единое эпитаксиальное целое с кремниевым же монокристаллическим держателем- кантилевером.



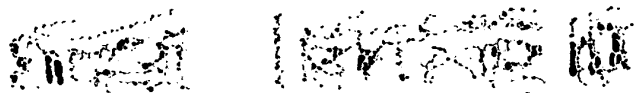
Микрофотография такого острия показана на Фиг. 4. Благодаря малому радиусу его закругления (оно может иметь нанометрический радиус вершины) существует возможность создавать на его вершине единственную нанотрубку, что обеспечивает однозначность результата, например, в исследованиях топографии (профиля) поверхностей, а малый радиус вершины нанотрубки обеспечивает высокую разрешающую способность такого зонда.

На Фиг. 5 приведена микроснимок регулярной системы ориентированных монокристаллических острий кремния, которая служит для размещения на них нанотрубок. Такую систему создают на монокристаллическом держателе из кремния кристаллографической ориентации (111) путем выращивания из паровой фазы по механизму пар-жидкость-кристалл [10]. С этой целью на указанный держатель наносят частицы металла (например, золота, меди, никеля и др), способных растворять кремний в значительных количествах при температурах 800-900°C с образованием капель раствора кремния в расплаве металла. Если в камеру, где расположен нагретый кремниевый держатель, ввести, например, паро-газовую смесь четыреххлористого кремния и водорода, то при указанных температурах реакция протекает преимущественно на поверхности капель (из-за кинетических ограничений), раствор-расплав оказывается пересыщенным относительно кремния, избыток кремния высаживается на границе капли с держателем, и под каплей образуется нитевидный кристалл ("столбик") кремния. По завершении процесса кристаллизации систему охлаждают, и сохранившиеся на вершине образовавшихся нитевидных кристаллов капли затвердевают в виде полусферических частиц ("глобул"), состоящих из смеси кристаллитов кремния и металла-растворителя.

Эту глобулу можно удалить, например, химическими обработками в разных реактивах. Таким образом можно получить нитевидные кристаллы кремния с плоскими вершинами, как показано на Фиг. 6. Они могут служить для осаждения на них нанотрубок при создании полевых эмиттеров.

В другом варианте из системы выращенных нитевидных кристаллов кремния с помощью специального химического травления можно создать систему острий, изображенную на Фиг. 7. Их вершина имеет структуру, подобную изображенной на Фиг. 5. Эти острия также могут служить для осаждения на них нанотрубок, в частности для микроскопных зондов.

После того как созданы кремниевые острия-подложки, на них осаждают углеродные нанотрубки из газовой фазы, содержащей водород и парообразное соединение углерода, например этилен, пропан, метан и др. Осаждение проводят в электрическом поле, приложенном перпендикулярно подложке, т.е. вдоль оси



острий. Электрическое поле, концентрируясь у вершин кремниевых острий, активизирует осаждение на них (на вершинах) нанотрубок.

Ещё один фактор, направленный на управление процессом образования нанотрубок, состоит в следующем. Для обеспечения контролируемости в количестве и качестве нанотрубок их осаждение проводят в присутствии атомарного водорода. Его источником служит нагретое до высоких температур (1800 - 2200°C) тело, например, спираль из вольфрама, тантала, лента из графита и др. Сильно-нагретое тело превращает часть молекулярного водорода в атомарный, который, будучи химически очень активным, способен взаимодействовать с углеродом нанотрубок, растворяя его, в особенности дефектные приложения. Таким образом возможно удалять кристаллографически-несовершенные участки нанотрубок, проводить их селекцию и т.д.

## ЛИТЕРАТУРА

1. W.A.de Heer et al, A carbon nanotube field-emission electron source, *Science* **270**, 1179-1180 (1995).
2. W.A.de Heer et al, Electron source and application of the same, European Patent Application WO 9642101, Int. Cl. H01J-03/02.
3. Yu. V. Gulyaev et al, Work function estimate for electron emitted from nanotube carbon cluster film, *J. Vac. Sci. Technol.* **B15**, 422-424 (1997).
4. A.G.Rinzler et al, Unravelling nanotubes: field emission from an atomic wire, *Science* **269**, 1550-1553 (1995).
5. Q.H.Wang et al, A nanotube-based field-emission flat panel display, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2912-2913 (1998).
6. H.Dai et al, Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy, *Nature* **384** 147-150 (1996).
7. S.S.Wong et al, Covalently functionalized nanotubes as nanometre-sized probes in chemistry and biology, *Nature* **394**, 52-55 (1998).
8. S.S.Wong et al, Single-walled carbon nanotube probes for high-resolution nanostructure imaging, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3465-3467 (1998).
9. J.H.Hafner, C.L.Cheung, and C.M.Lieber, Growth of nanotubes for probe microscopy tips, *Nature* **398**, 761-762 (1999).
10. E.I.Givargizov, Ultrasharp tips for field emission applications prepared by the vapor-liquid-solid growth technique, *J. Vac. Sci. Technol.* **B11**, 449-453 (1993).

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Острийная структура для электронных наноразмерных устройств, содержащая по крайней мере одну нанотрубку, закрепленную на подложке, отличающаяся тем, что подложка расположена на держателе и представляет собой сплошное монокристаллическое острие ступенчатой формы, перпендикулярное держателю, причем нижняя часть острия, прилежащая к держателю, имеет сечение, превышающее сечение его верхней части, на которой закреплена нанотрубка, по меньшей мере на порядок величины, острие эпитаксиально держателю, который выполнен из макроскопического монокристалла.

2. Структура по п. 1, отличающаяся тем, что держатель представляет собой пластину кремния.

3. Структура по п. 2, отличающаяся тем, что пластина кремния имеет кристаллографическую ориентацию (111).

4. Структура по любому из пп. 1-3, отличающаяся тем, что нанотрубка образована углеродом.

5. Структура по п. 4, отличающаяся тем, что нанотрубка представляет собой совокупность атомных рядов с числом не более трех.

6. Структура по любому из пп. 1 - 3, отличающаяся тем, что нанотрубка выполнена комбинированной из слоев различных материалов, одним из которых является углерод, а другим нитрид бора и/или дисульфид молибдена.

7. Структура по любому из пп. 1 - 6, отличающаяся тем, что ось нанотрубки отклонена от оси острия не более чем на  $30^\circ$ .

8. Полевой эмиттер для электронных приборов, содержащий острийную структуру, отличающийся тем, что острийная структура выполнена по любому из пунктов 1 - 7.

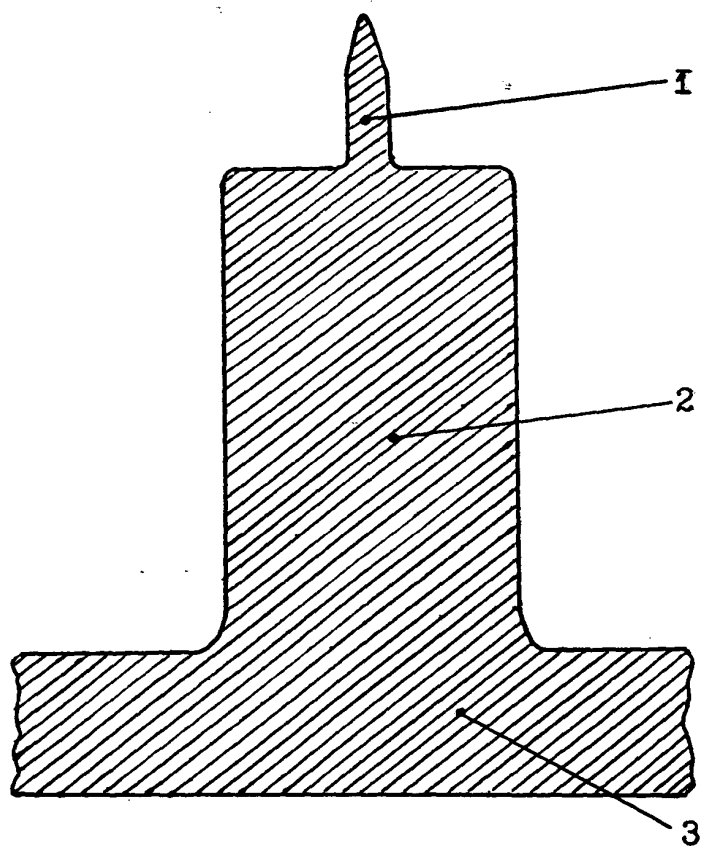
9. Зонд для микроскопии атомных сил, содержащий острийную структуру, отличающийся тем, что острийная структура выполнена по любому из пунктов 1 - 7, содержит одну нанотрубку, а верхняя часть сплошного монокристаллического острия, на котором закреплена нанотрубка, имеет поперечное сечение менее 10 нанометров на протяжении 10 нанометров верхней части острия.

10. Способ изготовления острийной структуры для электронных наноразмерных устройств на основе углеродных нанотрубок путем химического осаждения углерода из водород-содержащей газовой фазы на подложку, отличающийся тем, что подложку изготавливают в виде острия ступенчатой формы

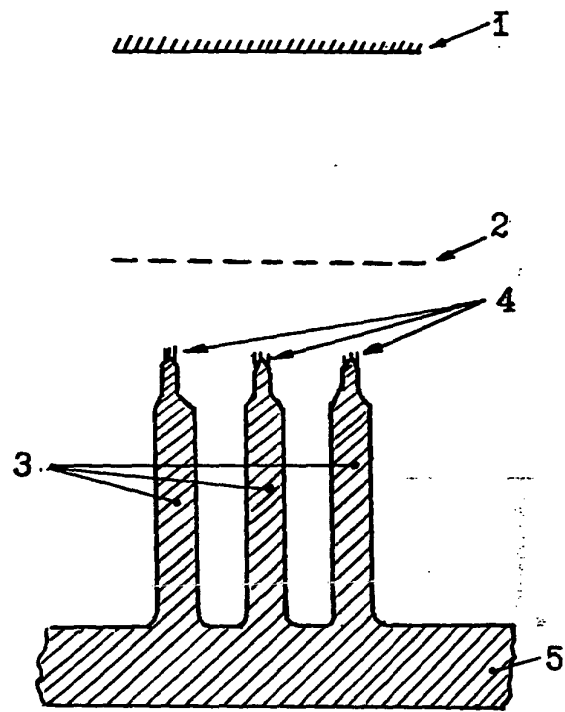


эпитаксиальным выращиванием на держателе, острие перпендикулярно держателю, химическое осаждение углерода проводят в электрическом поле, направленном вдоль оси острия, в присутствии атомарного водорода.

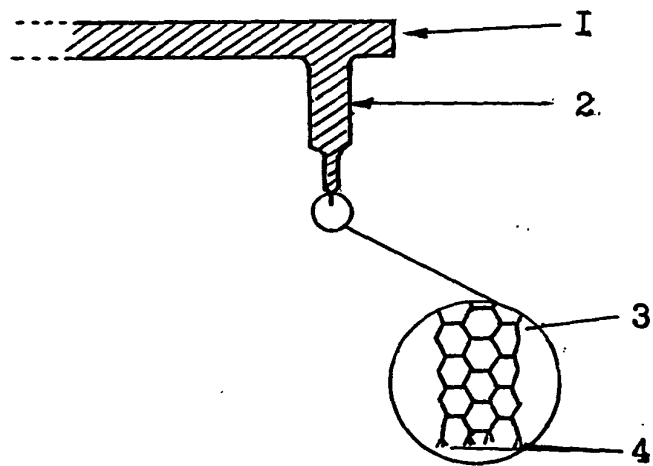
11. Способ по п. 10, отличающийся тем что источником атомарного водорода является тело, нагретое до температуры выше  $1500^{\circ}\text{C}$ .



Фиг. I.



Фиг. 2.



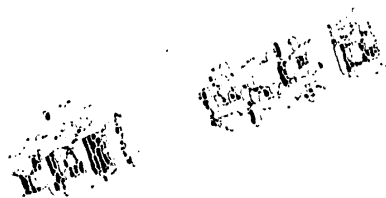
Фиг. 3.

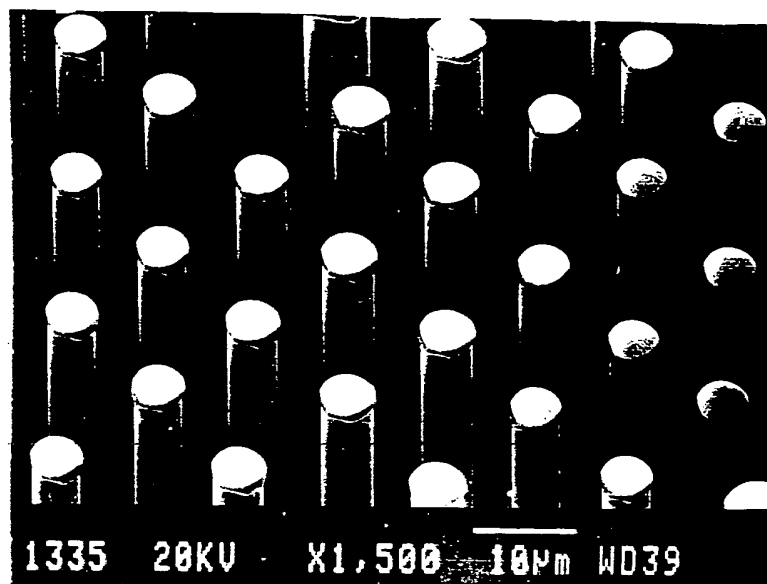
1711

1711

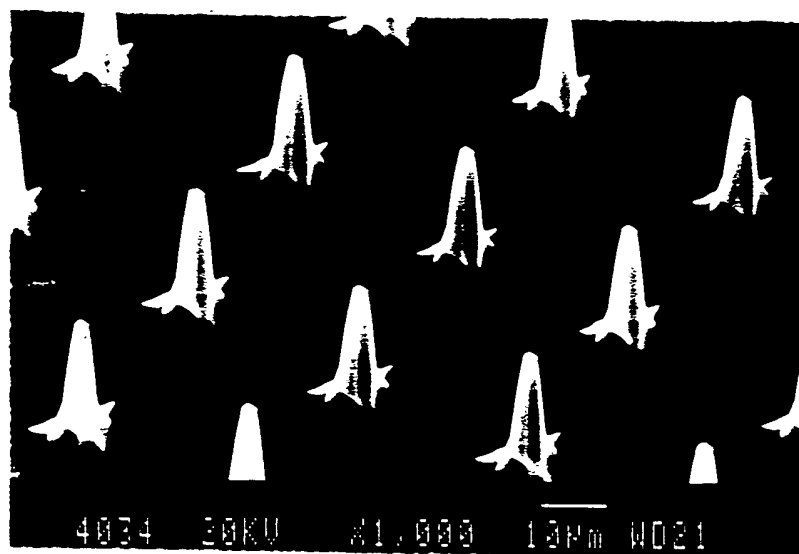
1031mm

QMT. 4.

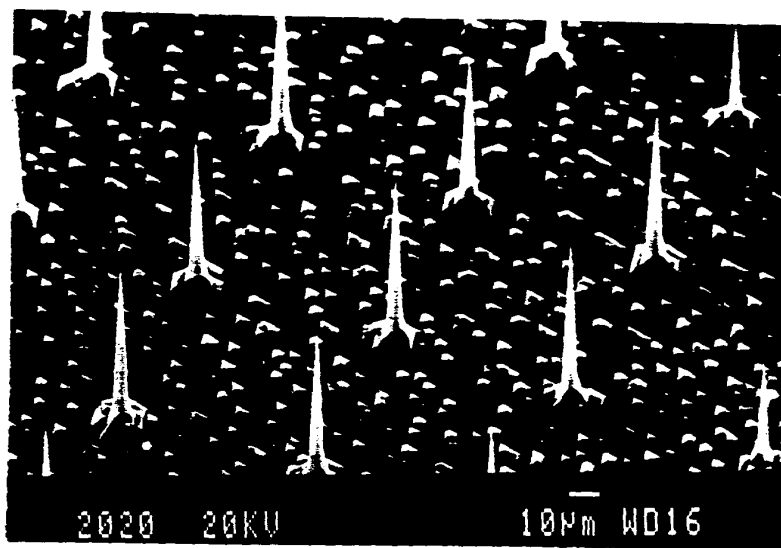




Фиг. 5.



Фиг. 6.



Фиг. 7.

## Реферат

Предлагается двойная острейная структура с нанотрубками. Нанотрубки создают на вершинах монокристаллических кремниевых острий ступенчатой формы, эпитаксиально продолжающих монокристаллический кремниевый держатель. В одном варианте нанотрубки создают на ориентированных системах острий; такие двойные острийные структуры могут быть использованы в полевых эмиссионных приборах. Во втором варианте нанотрубки создают на единичном острие с малыми размерами вершинной площадки; такая двойная острийная структура пригодна для использования в качестве зонда в атомно-силовой микроскопии. Изобретение содержит также способ изготовления двойной острийной структуры, который состоит в химическом осаждении углерода из паро-газовой смеси в электрическом поле в присутствии атомарного водорода.

